

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282138

(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2002-085572

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 26.03.2002

(72)Inventor : SASAKI YUKIO
TAKEHARA MASAHIRO
UE MAKOTO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ELECTROLYTE USED IN IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with high charge/discharge efficiency even at high temperatures and high storage characteristics.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is comprised of at least a negative electrode containing a different element material capable of storing and releasing lithium; a positive electrode containing a metal oxide material capable of storing and releasing lithium, and an electrolyte prepared by dissolving a lithium salt in a nonaqueous solvent, and saturated fluorinated carboxylate obtained by replacing part of hydrogen atoms of saturated chain carboxylate by fluorine atoms contains 0.01-5 wt.% of the electrolyte in the nonaqueous electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-282138
(P2003-282138A)

(43)公開日 平成15年10月3日(2003.10.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2002-85572(P2002-85572)

(22)出願日 平成14年3月26日(2002.3.26)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 佐々木 幸夫

神奈川県秦野市南矢名1130-72

(72)発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液二次電池およびそれに用いる電解液

(57)【要約】

【課題】 高温下でも充放電効率、保存特性に優れた非水系電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な異元素材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な金属酸化物材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから構成される非水系電解液二次電池において、該非水溶媒中に、飽和鎖状カルボン酸エステルの水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された飽和フッ化カルボン酸エステルを、上記電解液の0.01～5重量%含有する非水系電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な異元素材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な金属酸化物材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから構成される非水系電解液二次電池において、該非水溶媒中に、飽和鎖状カルボン酸エステルの水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された化合物（以下、飽和フッ化カルボン酸エステルという）を、上記電解液の 0.01～5 重量%含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 2】 飽和フッ化カルボン酸エステルはその総炭素数が 2～6 である、請求項 1 に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 3】 非水溶媒が、総炭素数 3～9 のラクトン化合物、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エーテル及び鎖状カルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の溶媒を上記非水溶媒の 70 容量%以上含有し、かつ総炭素数 3～9 のラクトン化合物及び総炭素数 3～9 の環状カーボネートからなる群から選ばれる溶媒の含有量の合計が上記非水溶媒の 20 容量%以上である、請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 4】 ラクトン化合物がγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン及びδ-バレロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の溶媒であり、環状カーボネートがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の溶媒であり、かつ鎖状カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の溶媒である、請求項 3 に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 5】 リチウム塩として LiBF_4 及び LiPF_6 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を電解液中の総リチウム塩中 5～100 mol% 含む、請求項 1～4 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 6】 電解液中に、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイト、ビニルエチレンカーボネート、プロパンスルトン、フェニルエチレンカーボネート及び環状カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を、0.1～5 重量%含有する、請求項 1～5 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 7】 負極を構成するリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料が、X 線回折における格子面（002）面の d 値が 0.335～0.34 nm の炭素質物を含有するものである、請求項 1～6 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池に用いる電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系電解液二次電池およびそれに用いる電解液に関する。詳しくは、本発明は、特定の非水系電解液を使用することにより、大電流時の充放電効率を向上させ、かつ高温下でも充放電効率、保持特性の優れた非水系電解液二次電池を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の開発が以前にもまして望まれており、また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。現在、正極には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 等の金属酸化物塩が、負極には、金属リチウムの他、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質材料や、Sn、Si 等の金属酸化物材料といったリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な化合物を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。

【0003】 しかしながら、これらリチウム二次電池においては、正極および/または負極上において電極表面での電解液の溶媒の分解が大小の差違は有れ起こることが知られており、このことが保存特性やサイクル特性の低下の原因となっている。例えば、黒鉛系の種々の電極材を単独で、或いは、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な他の負極材と混合して負極とした非水系電解液二次電池を例にとると、リチウム一次電池で一般に好んで使用されるプロピレンカーボネートを主溶媒とする電解液を用いた場合、黒鉛電極表面で溶媒の分解反応が激しく進行して黒鉛電極へのスムーズなリチウムの吸蔵及び放出が不可能になる。

【0004】 一方、エチレンカーボネートはこのような分解が少ないことから、非水系電解液二次電池の電解液の主溶媒として多用されている。しかしながら、エチレンカーボネートを主溶媒としても、充放電過程において電極表面で電解液が少量づつ分解を起こすために充放電効率の低下等が起こる問題があった。これらの問題を解決する為に、ビニレンカーボネートを少量添加すると、初期充電時に負極表面において分解してその分解物が保護皮膜を作り、この保護皮膜の効果により保存特性やサイクル特性を向上させる事が知られている。しかしながら、保護皮膜の存在故に、大電流放電特性が低下するという問題が発生する事もまた知られていた。

【0005】 改良案として、鎖状カルボン酸エステルの水素原子の一部もしくは全部がフッ素に置換された化合物を溶媒として使用することが提案され、モデルセルによる検討結果として良好な結果を得ている（特開平 10-116627 号）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、非水系電解

液二次電池の電解液の分解を最小限に抑えて、充放電効率が高く、高温下でも保存特性の優れ、大電流放電時の放電容量の大きい高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供することを目的とする。本発明においては、本電解液を用いることにより、負極上にリチウムイオン透過が高く安定性のよい保護皮膜が生成されていると推定される。

【0007】

【課題を解決するための手段】一般に鎖状カルボン酸エステルは、低誘電率である為、溶質として用いる Li 塩を十分な濃度まで溶解できない事も多く、また溶解できた場合でも十分な解離度が保てず、高い電気伝導率を示す電解液を調製する事は困難である。また、低沸点である為この電解液を用いた電池の長期保存や高温保存時の特性に問題がある。その為、負極上に安定で良好な皮膜を生成する良好な材料である、鎖状カルボン酸エステルの水素原子の一部もしくは全部がフッ素に置換された化合物を実電池に応用する事は困難であった。

【0008】本発明者等は、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、非水系電解液二次電池の電解液として、飽和鎖状カルボン酸エステルの水素原子の一部またはすべてがフッ素に置換された飽和フッ化カルボン酸エステルを、特定量含有する電解液を使用することにより、充電の初期に負極表面に過度の電解液の分解を抑制するリチウムイオン透過性で安定性のよい被膜を効率よく生成させ、さらに、その含有量を充電の初期に全て消費されてしまう程度の特定量におさえる事で、鎖状カルボン酸エステル固有の低誘電率・低沸点という特性から起こる諸々の問題点を解決できることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち本発明の要旨は、少なくとも、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な異元素材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な金属酸化物材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから構成される非水系電解液二次電池において、該非水溶媒中に、飽和鎖状カルボン酸エステルの水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された化合物（以下、飽和フッ化カルボン酸エステルという）を、上記電解液の 0.01～5 重量%含有することを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0010】また本発明の他の要旨は、上記非水系電解液二次電池に用いる電解液、に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に使用できる非水溶媒としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、ラクトン化合物（環状エステル）類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、含硫黄有機溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、二種類以上混合して用いても良い。

【0012】これらの中で好ましいものは、総炭素数が

それぞれ 3～9 の環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル及び鎖状エーテル類であり、その中でも総炭素数がそれぞれ 3～9 の環状カーボネート、鎖状カーボネートをそれぞれ一種以上含むことが望ましい。総炭素数がそれぞれ 3～9 である環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル及び鎖状エーテル類の具体例としては、以下のようなものが挙げられる。

【0013】1) 総炭素数が 3～9 の環状カーボネート：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。この中で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートがより好ましい。

2) 総炭素数が 3～9 のラクトン化合物：γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン等を挙げることができ、これらの中で、γ-ブチロラクトンがより好ましい。

【0014】3) 総炭素数が 3～9 の鎖状カーボネート：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート、n-ブチルイソブチルカーボネート、n-ブチル-t-ブチルカーボネート、イソブチル-t-ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、t-ブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、t-ブチルエチルカーボネート、n-ブチル-n-プロピルカーボネート、イソブチル-n-プロピルカーボネート、t-ブチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルイソプロピルカーボネート、イソブチルイソプロピルカーボネート、t-ブチルイソプロピルカーボネート等を挙げることができる。これらの中で、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。

【0015】4) 総炭素数 3～9 の鎖状カルボン酸エステル：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸-t-ブチルを挙げることができる。これらの中で、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルがさらに好ましい。

【0016】5) 総炭素数 3～6 の鎖状エーテル：ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシ

メトキシエタン等を挙げることができる。これらの中で、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンがより好ましい。本発明においては、非水溶媒が、総炭素数3～9のラクトン化合物、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エーテル及び鎖状カルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒を上記非水溶媒の70容量%以上含有し、かつ総炭素数3～9のラクトン化合物及び総炭素数3～9の環状カーボネートからなる群から選ばれる溶媒の含有量の合計が上記非水溶媒の20容量%以上であることが望ましい。

【0017】本発明で使用される電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については、非水系電解液二次電池の溶質として使用し得るものであれば特に限定はされない。その具体例として例えば、次のような化合物が挙げられる。1) 無機リチウム塩: LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlF_4 等の無機フッ化物塩、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等の過ハロゲン酸塩。

【0018】2) 有機リチウム塩: LiCF_3SO_3 等の有機スルホン酸塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、 $\text{LiPF}(\text{CF}_3)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}(\text{i so-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{i so-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{i so-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}$

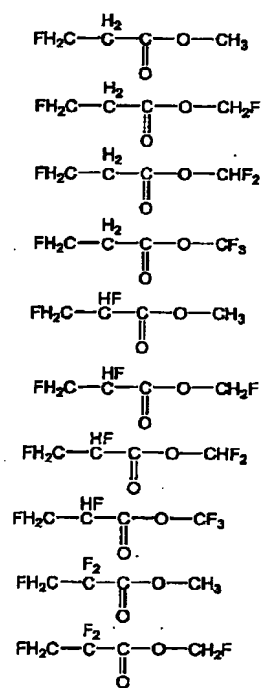
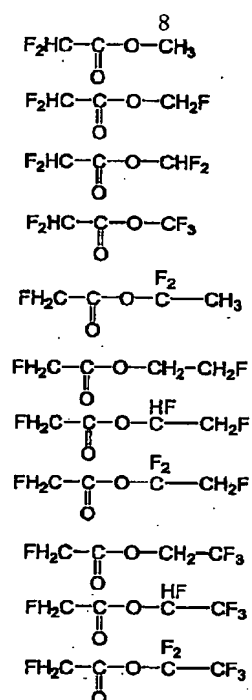
$\text{F}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiB}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiB}(\text{i so-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{i so-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{i so-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{i so-C}_3\text{F}_7)$ 等の、フッ素原子の一部をパーフルオロアルキル基で置換した無機フッ化物塩、フルオロホスフェート、含フッ素有機リチウム塩が挙げられる。これらの中、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ がより好ましい。

【0019】なおこれらの溶質は2種類以上混合して用いても良い。電解液中の溶質のリチウム塩モル濃度は、0.5～3モル/リットルであることが望ましい。濃度が低すぎると、絶対的な濃度不足により電解液の電気伝導率が低下し、また低温での析出が起りやすくなる為、電池の性能が低下し好ましくない。

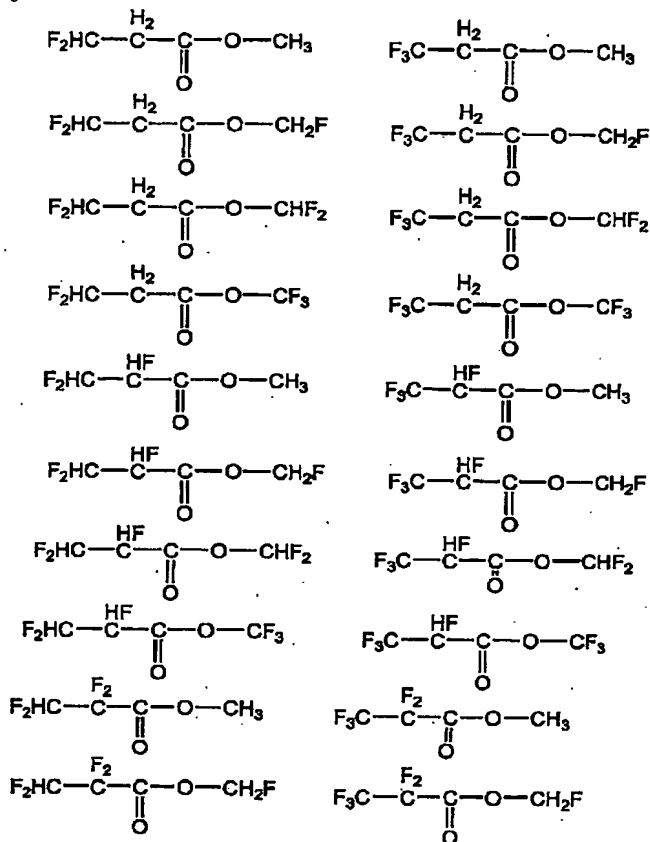
【0020】本発明に用いられる電解液は、その非水溶媒中に、飽和鎖状カルボン酸エステルの水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された飽和フッ化カルボン酸エステルを、上記電解液の0.01～5重量%含有することを特徴とするものである。上記飽和フッ化カルボン酸エステルとして具体的には、次のような化合物が挙げられる。

【0021】

【化1】

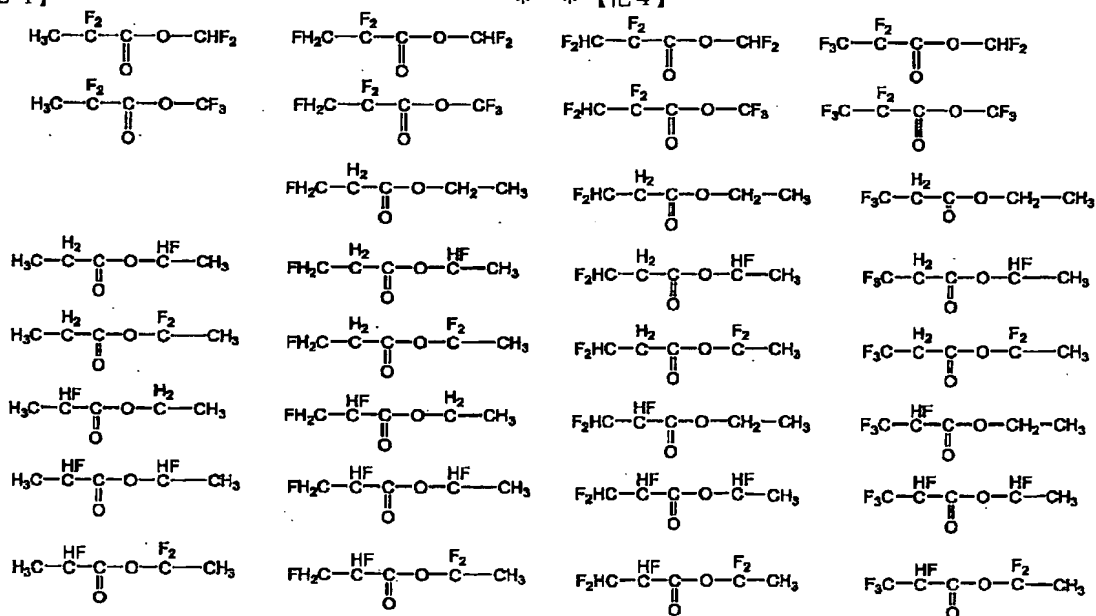


【化3】



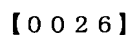
【 0 0 2 4 】

* * 【化4】



【0025】

【化5】

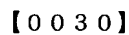
[illegible]

【化7】

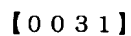
14



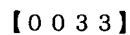
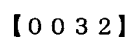
16



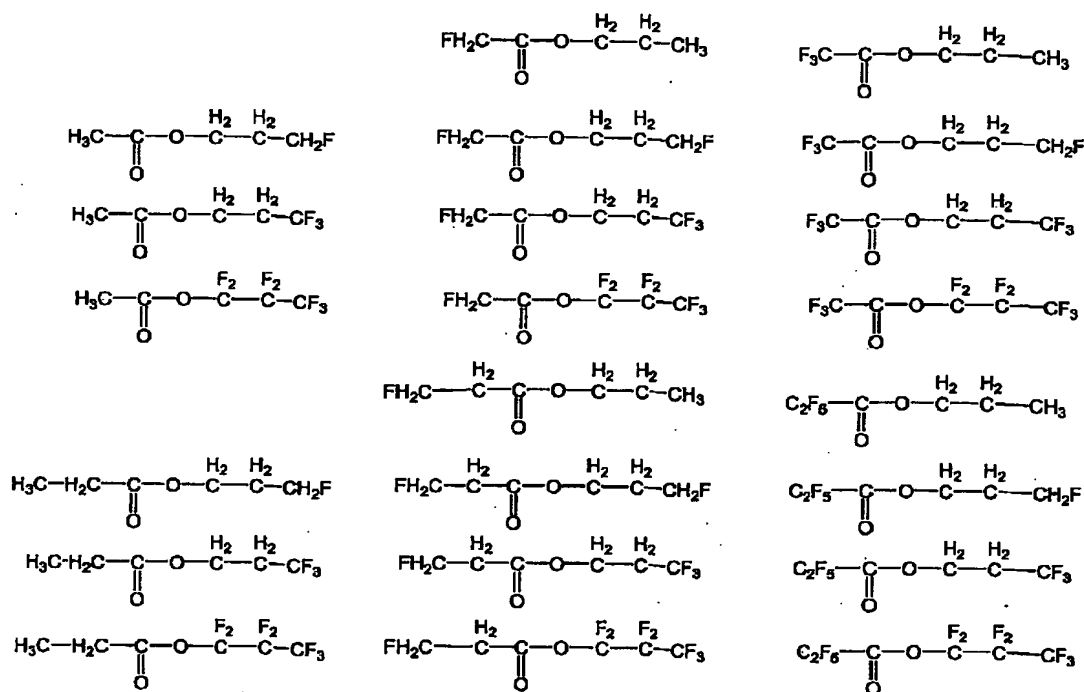
* 20 * 【化 1 0】



【化 1 1】

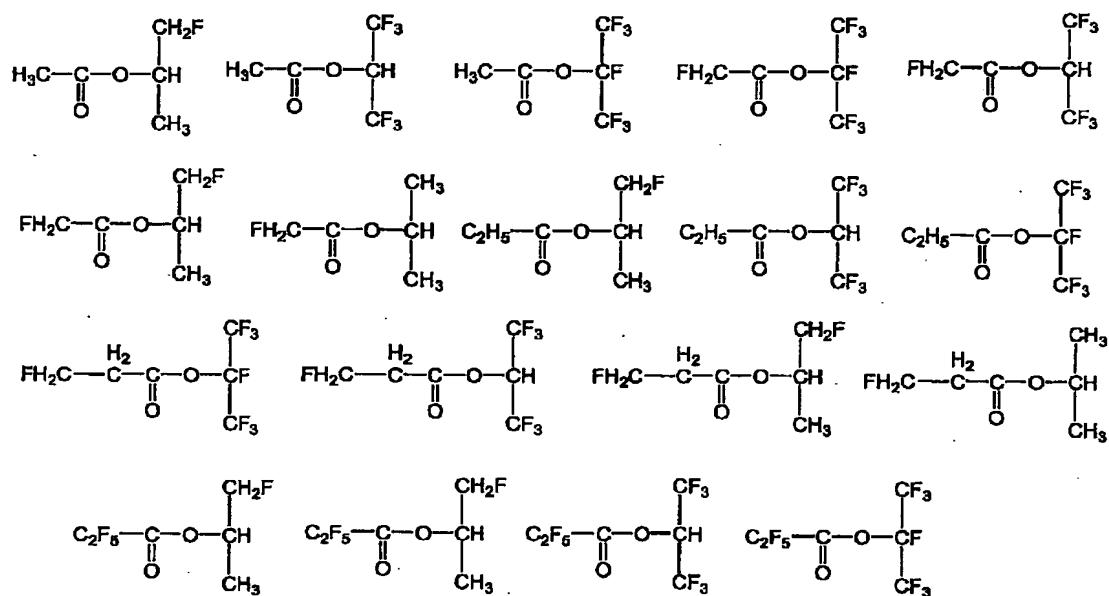


【化13】



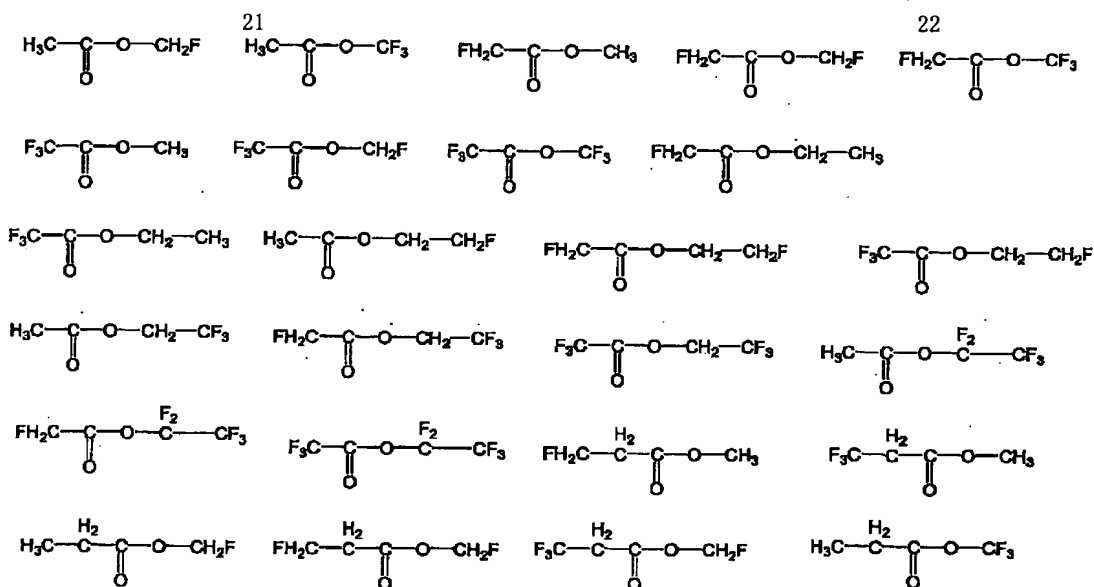
【0034】

* * 【化14】



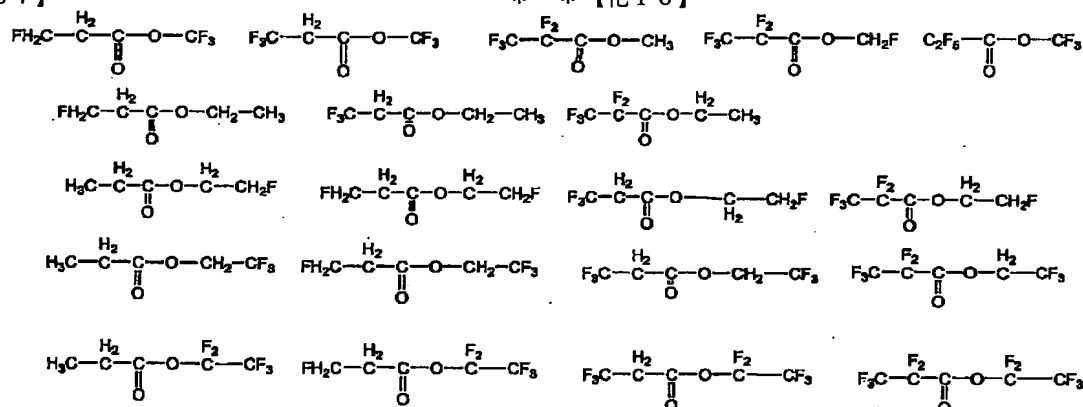
【0035】また、上記飽和フッ化カルボン酸エステルのうちより好ましいものとしては、次のような化合物が挙げられる。

【0036】
【化15】



【0037】

* * 【化16】



【0038】上記飽和フッ化カルボン酸エステルは、単独でも、2種類以上を併用してもよいが、非水溶媒中の存在量が、電解液の0.01～5重量%、好ましくは0.5～3重量%となるように用いられる。上記飽和フッ化カルボン酸エステルは、初期の充電時に負極表面にリチウムイオン透過性で安定性のよい被膜が効率よく生成し、過度の電解液の分解を抑制する為に、大電流放電特性、サイクル特性、保存特性を向上させるものと推定される。電解液中の存在量が少なすぎると皮膜の形成が不完全となり、所期の効果が十分に発現しない。逆に多すぎると初期の充電時に皮膜生成に使用されずに残存すると電池特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0039】本発明のリチウム二次電池用非水系電解液には、更に、公知の皮膜生成剤、過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤等を添加してもよい。公知の皮膜生成剤としては、ビニレンカーボネート等の不飽和環状カーボネート；ビニルエチレンカーボネート等のアルケニル基を有する飽和環状カーボネート；フェニルエチレンカーボネート等のアリール基を有する飽和環状カーボネート；エ

チレンサルファイト等の環状サルファイト；プロパンスルトン等の環状スルトン；無水コハク酸、無水マロン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等の環状カルボン酸無水物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上の化合物を用いることができる。このような皮膜生成剤を含有していると、それらを含まない場合と比較して、容量維持特性及びサイクル特性がより良好となる。皮膜生成剤は、非水溶媒中に、0.1～5重量%となるように添加されるのが好ましい。

【0040】また、例えば、特開平8-203560号、特開平7-302614号、特開平9-50822号、特開平8-273700号、特開平9-17447号の各公報等に記載されているベンゼン誘導体；特開平9-106835号、特開平9-171840号、特開平10-321258号、特開平7-302614号、特開平7-302614号、特開平11-162512号、特許2939469号、特許2963898号の各公報等に記載されているビフェニル及びその誘導体；特開平9-45369号、特開平10-321258号の

各公報等に記載されているピロール誘導体；特開平 7-320778 号、特開平 7-302614 号の各公報等に記載されているアニリン誘導体等の芳香族化合物；特許 2983205 号公報等に記載されているエーテル系化合物；特開平 2001-15158 に記載されている化合物などの過充電防止剤を含有していると、それらを含まない場合よりも過充電状態を防止することができる。過充電防止剤は、非水溶媒中に、0.1～5 重量% となるように添加されるのが好ましい。

【0041】本発明の二次電池を構成する負極の材料としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る異元素材料を含むものであれば特に限定されないが、その具体例としては、例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料、金属酸化物材料、更には種々のリチウム合金が挙げられる。これらの内、炭素材料として好ましいものは種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛及び精製天然黒鉛或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料である。これらの炭素材料は学振法による X 線回折で求めた格子面 (002) 面の d 値 (層間距離) が 0.335～0.34 nm、より好ましくは 0.335～0.337 nm であるものが好ましい。これら炭素材料は、灰分が 1 重量% 以下、より好ましくは 0.5 重量% 以下、最も好ましくは 0.1 重量% 以下でかつ学振法による X 線回折で求めた結晶子サイズ (Lc) が 30 nm 以上であることが好ましい。更に結晶子サイズ (Lc) は、50 nm 以上の方がより好ましく、100 nm 以上であるものが最も好ましい。また、メジアン径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、1～100 μm 、好ましくは 3～50 μm 、より好ましくは 5～40 μm 、更に好ましくは 7～30 μm である。また、BET 法比表面積は、0.5～25.0 m^2/g であり、好ましくは 0.5～20.0 m^2/g 、より好ましくは 0.6～15.0 m^2/g 、更に好ましくは 0.6～10.0 m^2/g である。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において 1580～1620 cm^{-1} の範囲にピーク P_A (ピーク強度 I_A) 及び 1350～1370 cm^{-1} の範囲のピーク P_B (ピーク強度 I_B) の強度比 $R = I_B/I_A$ が 0～0.5、1580～1620 cm^{-1} の範囲のピークの半値幅が 26 cm^{-1} 以下、更には 25 cm^{-1} 以下がより好ましい。

【0042】またこれらの炭素質材料にリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物を混合して用いることもできる。炭素質材料以外のリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Ag、Zn、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba 等の金属と Li の合金、またはこれら金属の金属酸化物材料が挙げられるが、好ましくは、Sn 酸化物、Si 酸化物、Sn、Si のリチウム合金が挙げられる。

【0043】これらの負極材料は 2 種類以上混合して用いても良い。これらの負極材料を用いて負極を製造する方法は特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0044】電極の製造に結着剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

【0045】電極の製造に増粘剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。

【0046】電極の製造に導電材を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0047】本発明の電池を構成する正極の材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を使用することができる。正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、正極材料に必要に応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。

【0048】正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属またはその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウムまたはその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。本発明の電池に使用するセパレーターの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布等を用いるのが好ましい。

【0049】負極、正極及び非水系電解液を少なくとも

有する本発明の電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0050】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

〔正極の作製〕正極活物質として LiCoO_2 85重量%にカーボンブラック 6重量%、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製、商品名KF-1000）9重量%を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いて正極とした。

【0051】〔負極の作製〕X線回折における格子面（002）面の d 値が 0.336nm 、晶子サイズ（ L_c ）が、 100nm 以上（ 264nm ）、灰分が0.04重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が $17\mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $8.9\text{m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_A （ピーク強度 I_A ）及び $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_B （ピーク強度 I_B ）の強度比 $R = I_B/I_A$ が0.15、 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が 22.2cm^{-1} である人造黒鉛粉末（ティムカル社製、商品名KS-44）94重量%に蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴム（SBR）を固形分で6重量%となるように加えディスパーザーで混合し、スラリー状としたものを負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いて電極を作製し負極として用いた。

【0052】〔コイン型セルの作製〕上記の正極、負極、電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレーターを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

【0053】〔コイン型セルの評価〕 25°C において、充電終止電圧 4.2V 、放電終止電圧 2.5V で 0.5mA 定電流で4サイクル充放電試験を行い、再度充電状態として 85°C で72時間保存した後、放電させ、次いで7サイクル目の充電及び放電を行なった。この7サイクル目の放電容量を4サイクル目の放電容量で割った値を保存特性と定義した。

【0054】実施例1

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に乾燥アルゴン雰囲気下で十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶質として1モル/リットルの割合で溶解し、更にフルオロ酢酸メチルを電解液重量に対し2重量%の割合で溶解し、前記の方法にてコイン型セルを作製し、初期充放電効率、保存特性に関し、評価を行なった。結果を表-1に示す。

【0055】実施例2

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解し、更に酢酸フルオロメチルを電解液重量に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

【0056】実施例3

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解し、更に酢酸（2-フルオロエチル）を電解液重量に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

【0057】実施例4

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に LiBF_4 と LiPF_6 をそれぞれ0.5モル/リットルずつの割合で溶解し、更にフルオロ酢酸メチルで表される化合物を電解液重量に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

【0058】実施例5

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解し、更にフルオロ酢酸メチルとビニレンカーボネートを電解液重量に対しそれぞれ2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

【0059】実施例6

エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンを重量比で3:7に混合した溶媒に LiBF_4 と LiPF_6 を mol 比で9:1、合計1.5モル/リットルの割合になるように溶解し、更にフルオロ酢酸メチルとビニレンカーボネートを電解液重量に対しそれぞれ2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果を表-1に示す。

【0060】比較例1

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外

は実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表-1 に示す。

比較例 2

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で 1 : 1 に混合した溶媒に、 LiBF_4 と LiPF_6 をそれぞれ 0.5 モル/リットルずつの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表-1 に示す。

【0061】比較例 3

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比 10 で 1 : 1 に混合した溶媒に LiPF_6 を 1 モル/リットルの割合で溶解し、更にビニレンカーボネートを電解液重量に対し 2 重量% の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表-1 に示す。

【0062】比較例 4

エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンを重量比で 3 : 7 に混合した溶媒に LiBF_4 と LiPF_6 を mol 比で 9 : 1、合計 1.5 モル/リットルの割合になるように溶解し、ビニレンカーボネートを電解液重量に対し 20 それぞれ 2 重量% の割合で溶解して調製した電解液を用*

* いたこと以外は実施例 1 と同様にして評価を行なった。結果を表-1 に示す。

【0063】

【表 1】

表-1

	保存特性 %
実施例 1	84.0
実施例 2	85.0
実施例 3	84.5
実施例 4	75.0
実施例 5	87.0
実施例 6	70.5
比較例 1	79.5
比較例 2	61.0
比較例 3	84.5
比較例 4	60.5

【0064】

【発明の効果】本発明により、充放電効率、保存特性が向上した非水系電解液二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号
三菱化学株式会社内

F ターム (参考) 5H029 AJ02 AJ04 AK03 AL02 AL06
AL07 AL12 AM03 AM04 AM05
AM07 EJ04 EJ12 HJ01 HJ02
HJ10 HJ13
5H050 AA02 AA09 BA17 CA08 CA09
CB02 CB07 CB08 CB12 DA13
DA18 EA10 EA23 EA24 HA01
HA10 HA13